

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-269360

(43)Date of publication of application : 05.10.1999

(51)Int.Cl.

C08L 67/02
C08J 3/12
C08J 3/12
//(C08L 67/02
C08L 27:18)

(21)Application number : 10-367783

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

(22)Date of filing : 24.12.1998

(72)Inventor : KOSHIRAI ATSUNORI
YANAGASE AKIRA

(30)Priority

Priority number : 10 11123 Priority date : 23.01.1998 Priority country : JP

(54) POLYESTER RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyester resin composition having improved processability and giving molded products having excellent surfaces.

SOLUTION: This polyester resin composition comprises compounding (A) 100 pts.wt. of a polyester resin and (B) polytetrafluoroethylene-containing mixture powder comprising an organic polymer and polytetrafluoroethylene particles having a particle diameter of $\leq 10 \mu\text{m}$ in such an amount that the content of the polytetrafluoroethylene component is 0.0001-20 pts.wt.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.12.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3720604

[Date of registration] 16.09.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-269360

(43) 公開日 平成11年(1999)10月5日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 0 8 L 67/02		C 0 8 L 67/02
C 0 8 J 3/12	CEW	C 0 8 J 3/12
	1 0 1	CEWZ
		1 0 1

// (C 0 8 L 67/02
27: 18)

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平10-367783	(71) 出願人	000006035 三菱レイヨン株式会社 東京都港区港南一丁目6番41号
(22) 出願日	平成10年(1998)12月24日	(72) 発明者	小白井 厚典 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社中央技術研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平10-11123	(72) 発明者	柳ヶ瀬 昭 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ ン株式会社中央技術研究所内
(32) 優先日	平10(1998)1月23日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 ポリエステル樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 成形体の表面性に優れた加工性の改良された
ポリエステル樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 ポリエステル樹脂 (A) 100重量部に
対して、粒子径10 μ m以下のポリテトラフルオロエチ
レン粒子と有機系重合体とからなるポリテトラフルオロ
エチレン含有混合粉体 (B) が、ポリテトラフルオロエ
チレン成分が0.0001~20重量部になるように配
合されたポリエステル樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエステル樹脂（A）100重量部に対して、粒子径10 μ m以下のポリテトラフルオロエチレン粒子と有機系重合体とからなるポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体（B）が、ポリテトラフルオロエチレン成分が0.0001～20重量部になるように配合されたポリエステル樹脂組成物。

【請求項2】 粒子径10 μ m以下のポリテトラフルオロエチレン粒子と有機系重合体とからなるポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体（B）と一部のポリエステル樹脂（A）からなるマスターペレットが、残りのポリエステル樹脂（A）にポリテトラフルオロエチレン成分がポリエステル樹脂（A）の総量100重量部に対して0.0001～20重量部になるように配合されたポリエステル樹脂組成物。

【請求項3】 ポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体（B）が、粒子径0.05～1.0 μ mのポリテトラフルオロエチレン粒子水性分散液と有機系重合体粒子水性分散液とを混合して凝固またはスプレードライにより粉体化して得られるものである請求項1又は2記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項4】 ポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体（B）が、粒子径0.05～1.0 μ mのポリテトラフルオロエチレン粒子水性分散液存在下で有機系重合体を構成する単量体を重合した後、凝固またはスプレードライにより粉体化して得られるものである請求項1又は2記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項5】 ポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体（B）が、粒子径0.05～1.0 μ mのポリテトラフルオロエチレン粒子水性分散液と有機系重合体粒子水性分散液とを混合した分散液中で、エチレン性不飽和結合を有する単量体を乳化重合した後、凝固またはスプレードライにより粉体化して得られるものである請求項1又は2記載のポリエステル樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、加工性の改良されたポリエステル樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性ポリエステル樹脂は優れた機械的強度、耐熱性、耐薬品性、電気的性質等をバランス良く有するため、代表的エンジニアリングプラスチックとして広く利用されているが、その大部分は専ら射出成形により得られるものであった。

【0003】ところが、近年は、ポリエステル系樹脂の用途も一層高度化、特殊化する傾向にあり、これをブロー成形法等により効率良く経済的に成形して中空成形品を得ることが期待されている。例えば、自動車エンジンルーム内の配管、タンク類等は、高温雰囲気化で使用され、しかも高度の機械的物性等をも要求されるため、従

来は専ら金属製のものが用いられてきた分野であるが、軽量化、防錆化、加工コスト低減等のため、これらを上記の如き優れた特性を有する熱可塑性ポリエステル樹脂のブロー成形により得ることが望まれている。

【0004】しかしながら、ポリエステル樹脂は、一般にこれらの加工法を適用する上で最も重要とされる特性、すなわち熔融張力が低いため、ドローダウンが激しく、ブロー成形法により所望の形状の成形品を得ることは至難である。この改良法として、固有粘度の高い高重合度ポリエステル樹脂を用いる方法、分岐を有するポリエステルを用いる方法、エポキシ基を分子中に有する特定の共重合体を配合する方法、さらにフィラーを添加する方法等が提案されているが、いずれも改良効果は少なく、これらの加工法に対する材料として不十分である。

【0005】一方、ポリテトラフルオロエチレンは、わずかな応力で繊維化する性質を有しており、熱可塑性樹脂に配合した場合成形加工性、機械的性質などが改良されることが知られている。例えば、特開平5-214184号公報や特開平6-306212号公報に、ポリテトラフルオロエチレンをポリオレフィンに配合してなる樹脂組成物が開示されている。しかしながら、ポリテトラフルオロエチレンはポリエステル樹脂に対して分散性が不良であり、この方法をポリエステル樹脂に適用しても、加工性を改良するには多量のポリテトラフルオロエチレンを必要とする上に表面性が不良となるという欠点があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、成形体の表面性に優れた加工性の改良されたポリエステル樹脂組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、鋭意検討した結果、粒子径10 μ m以下のポリテトラフルオロエチレン粒子と有機系重合体とからなるポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体をポリエステル樹脂に添加することにより、ブロー成形、押出成形等における加工性が向上し、表面性の優れた成型品を得られることを見出し本発明に到達した。

【0008】本発明の要旨は、ポリエステル樹脂（A）

100重量部に対して、粒子径10 μ m以下のポリテトラフルオロエチレン粒子と有機系重合体とからなるポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体（B）が、ポリテトラフルオロエチレン成分が0.0001～20重量部になるように配合された加工性の改良されたポリエステル樹脂組成物、および粒子径10 μ m以下のポリテトラフルオロエチレン粒子と有機系重合体とからなるポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体（B）と一部の熱可塑性ポリエステル樹脂（A）からなるマスターペレットが、残りの熱可塑性ポリエステル樹脂（A）にポリテトラフルオロエチレン成分が熱可塑性ポリエステル樹脂

(A)の総量100重量部に対して0.0001~20重量部になるように配合したポリエステル樹脂組成物にある。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明に用いられるポリエステル樹脂(A)とは、主として芳香族ジカルボン酸化合物と主として炭素数2~8の脂肪族ジヒドロキシ化合物の重縮合によって得られるポリエステルであり、ホモポリエステル、コポリエステルのいずれに対しても本発明の効果がある。ここでポリエステル樹脂(A)を構成する芳香族ジカルボン酸化合物の例を示せば、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸の如き公知の芳香族ジカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体から選ばれる1種または2種以上が挙げられる。中でもテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体を主体とするものが好ましい。また、本発明のポリエステル樹脂(A)を構成するもう一方の主成分である炭素数2~8の脂肪族ジヒドロキシ化合物の例を示せば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールの如き脂肪族ジヒドロキシ化合物およびこれらの置換体等であり、1種または2種以上を混合して使用することができる。中でも炭素数2~4の脂肪族ジヒドロキシ化合物を主体とするものが好ましい。また、ポリエステル樹脂(A)を構成するため上記以外のモノマー成分として、ジフェニルエーテルジカルボン酸、 α 、 β -ビス(4-カルボキシフェニル)エタン、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、シクロヘキサジカルボン酸、ダイマー酸等のジカルボン酸またはそれらのエステル形成性誘導体、或いはオクタンジオール、デカンジオール、ヒドロキノン、ビスフェノールA、2,2-ビス(4'-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、キシレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、両末端が水酸基である脂肪族ポリエステルオリゴマー等のグリコール類、さらにはグリコール酸、ヒドロキシ酸、ヒドロキシア息香酸、ヒドロキシフェニル酢酸、ナフチルグリコール酸のようなヒドロキシカルボン酸、プロピオラクトン、ブチロラクトン、カプロラクトン、バレロラクトン、カプロラクトンのようなラクトン化合物も使用することができる。また、熱可塑性を保持しうる範囲でトリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸のような多官能性エステル形成成分を使用した分岐または架橋構造を有するポリエステルであってもよい。また、スルホイソフタル酸やパラヒドロキシエチルフェニルスルホン酸ナトリウムのようなイオン性基を持

つエステル形成成分を使用したポリエステルであってもよい。また、ジプロモテレフタル酸、テトラプロモテレフタル酸、テトラクロロテレフタル酸、1,4-ジメチロールテトラプロモベンゼン、テトラプロモビスフェノールA、テトラプロモビスフェノールAのエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイド付加物のような芳香族環にハロゲン化合物を置換基として有し、かつエステル形成性基を有する化合物を用いたハロゲンを有するポリエステルコポリマーも含まれる。上記ポリエステルは二種以上の混合物であってもよい。

【0010】特に好ましいポリエステル樹脂(A)としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートおよびこれを主体とする共重合体であり、共重合体を形成するモノマー成分としては、特に好ましくはイソフタル酸、エチレングリコール、ビスフェノールA、シクロヘキサジメタノール、2,2-ビス(β -ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(β -ヒドロキシエトキシテトラプロモフェニル)プロパン、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられる。また、前記の三つ以上のエステル化官能基を有するモノマーを少量使用して重縮合した適度に分岐または架橋構造を有するポリエチレンテレフタレート系コポリマー、ポリブチレンテレフタレート系コポリマーも特に好ましいポリエステルに属する。さらに前記ポリエチレンテレフタレート系ポリマーとポリブチレンテレフタレート系ポリマーとの任意配合量による混合物も特に本発明における(A)成分として好ましいものである。本発明で使用するポリエステル樹脂(A)の粘度は特に限定する必要はなく、射出成形可能なものであれば何れにても良く、一般に固有粘度0.6~2.0のものが使用可能であり、特に低粘度であっても(B)成分の併用によりブロー成形が可能となり成形性は顕著に改善される。しかし、それ自体あまりに高粘度のものは流動性が悪くなるので好ましくない。

【0011】本発明に用いるポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体(B)は粒子径10 μ m以下のポリテトラフルオロエチレン粒子と有機系重合体とからなり、粉体中でポリテトラフルオロエチレンが10 μ m以上の凝集体となっていないことが必要である。このようなポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体(B)としては、粒子径0.05~1.0 μ mのポリテトラフルオロエチレン粒子水性分散液と有機系重合体粒子水性分散液とを混合して凝固またはスプレードライにより粉体化して得られるもの、あるいは粒子径0.05~1.0 μ mのポリテトラフルオロエチレン粒子水性分散液存在下で有機系重合体を構成する単量体を重合した後、凝固またはスプレードライにより粉体化して得られるもの、あるいは粒子径0.05~1.0 μ mのポリテトラフルオロエチレン粒子水性分散液と有機系重合体粒子水性分散液とを混合した分散液中で、エチレン性不飽和結合を有する単

量体を乳化重合した後、凝固またはスプレードライにより粉体化して得られるものが好ましい。

【0012】本発明に用いるポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体(B)を得るために用いる、粒子径0.05~1.0 μ mポリテトラフルオロエチレン粒子水性分散液は、含フッ素界面活性剤を用いる乳化重合でテトラフルオロエチレンモノマーを重合させることにより得られる。

【0013】ポリテトラフルオロエチレン粒子の乳化重合の際、ポリテトラフルオロエチレンの特性を損なわない範囲で、共重合成分としてヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、フルオロアルキルエチレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル等の含フッ素オレフィンや、パーフルオロアルキル(メタ)アクリレート等の含フッ素アルキル(メタ)アクリレートを用いることができる。共重合成分の含量は、テトラフルオロエチレンに対して10重量%以下であることが好ましい。

【0014】ポリテトラフルオロエチレン粒子分散液の市販原料としては、旭ICIフロロポリマー社製のフルオンAD-1、AD-936、ダイキン工業社製のポリフロンD-1、D-2、三井デュポンフロロケミカル社製のテフロン30J等を代表例として挙げることができる。

【0015】本発明に用いるポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体(B)を構成する有機系重合体としては特に制限されるものではないが、ポリエステル樹脂

(A)に配合する際の分散性の観点からポリエステル樹脂(A)との親和性が高いものであることが好ましい。

【0016】有機系重合体を生成するための単量体の具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、o-メチルスチレン、t-ブチルスチレン、o-エチルスチレン、p-クロロスチレン、o-クロロスチレン、2,4-ジクロロスチレン、p-メトキシスチレン、o-メトキシスチレン、2,4-ジメチルスチレン等の芳香族ビニル系単量体；アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、メタクリル酸ドデシル、アクリル酸トリデシル、メタクリル酸トリデシル、アクリル酸オクタデシル、メタクリル酸オクタデシル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル等の(メタ)アクリル酸エステル系単量体；アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のシアン化ビニル系単量体；無水マレイン酸等の α 、 β -不飽和カルボン酸；N-フェニルマレイミド、N-メチルマレイミド、N-シクロヒキシルマレイミド等のマレイミド系単量体；メタクリル酸グリシジル等のグリシジル基含有単量体；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等

のビニルエーテル系単量体；酢酸ビニル、酪酸ビニル等のカルボン酸ビニル系単量体；エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン系単量体；ブタジエン、イソブレン、ジメチルブタジエン等のジエン系単量体等を挙げることができる。これらの単量体は、単独であるいは2種以上混合して用いることができる。

【0017】これらの単量体の中でポリエステル樹脂(A)との親和性の観点から好ましいものとして、芳香族ビニル系単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、シアン化ビニル系単量体、 α 、 β -不飽和カルボン酸、グリシジル基含有単量体を挙げることができる。特に好ましいものとして、スチレン、ブチルアクリレート、アクリロニトリル、無水マレイン酸、メタクリル酸グリシジルからなる群より選ばれる1種以上の単量体を10重量%以上含有する単量体を挙げることができる。

【0018】本発明に用いるポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体(B)中に占めるポリテトラフルオロエチレンの含有割合は、0.1重量%~90重量%であることが好ましい。

【0019】本発明に用いるのポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体(B)は、その水性分散液を、塩化カルシウム、硫酸マグネシウム等の金属塩を溶解した熱水中に投入し、塩析、凝固した後乾燥するか、スプレードライにより粉体化することができる。

【0020】通常のポリテトラフルオロエチレンファインパウダーは、粒子分散液の状態から粉体として回収する工程で100 μ m以上の凝集体となってしまうために熱可塑性樹脂に均一に分散させることが困難であるのに対して、本発明に用いるポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体(B)は、ポリテトラフルオロエチレンが単独で粒子径10 μ mを超えるドメインを形成していないためにポリエステル樹脂に対する分散性がきわめて優れている。この結果、本発明の樹脂組成物は、ポリテトラフルオロエチレンがポリエステル樹脂(A)中で効率よく繊維化しており、種々の成形性が優れる上に、表面性にも優れるものとなる。

【0021】本発明の樹脂組成物は、前記ポリエステル樹脂(A)100重量部に対して前記ポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体(B)がポリテトラフルオロエチレン成分が0.0001~20重量部になるように配合されたものである。0.0001重量部未満では加工性の改良効果が乏しく、また、20重量部を超えると熔融粘度が低下する。

【0022】本発明のポリエステル樹脂組成物は目的に応じてさらに繊維状、粉粒状、板状の充填剤を添加配合することができる。斯かる充填剤は成形品の機械的物性、特に強度と剛性を付与するのに有効である。繊維状充填剤としては、ガラス繊維、アスベスト繊維、カーボン繊維、シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化硼素繊維、窒化硅素繊維、硼素繊維、チタ

ン酸カリ繊維、さらにステンレス、アルミニウム、チタン、銅、真鍮等の金属の繊維状物などの無機質繊維状物質があげられる。特に代表的な繊維状充填剤はガラス繊維である。一方、粉粒状充填剤としては、カーボンブラック、シリカ、石英粉末、ガラスビース、ガラス粉、硅酸カルシウム、硅酸アルミニウム、カオリン、タルク、クレイ、珪藻土、ウォラストナイトの如き硅酸塩、酸化鉄、酸化チタン、酸化亜鉛、アルミナの如き金属の酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムの如き金属の炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムの如き金属の硫酸塩、その他炭化硅素、窒化硅素、窒化硼素、各種金属粉末等が挙げられる。また、板状充填剤としてはマイカ、ガラスフレーク、各種の金属箔等が挙げられる。これらの無機充填物は一種または二種以上併用することができる。繊維状充填剤、特にガラス繊維と粉粒状または板状充填剤の併用は、成形品の機械的強度と寸法精度、電気的性質等を兼備する上で好ましい組み合わせであり、特にブロー成形性の向上にも有効である。これらの充填剤の使用にあたっては収束剤または表面処理剤を使用することが好ましい。この例を示せば、エポキシ化合物、イソシアネート系化合物、チタネート系化合物、シラン系化合物等の官能性化合物である。上記充填剤の配合量はポリエステル樹脂(A)100重量部に対し100重量部以下、好ましくは70重量部以下である。配合量が少ないと剛性、強度等が低くなる傾向があり、また、100重量部を超えると成形に支障を生じる。

【0023】さらに本発明のポリエステル樹脂組成物には、上記以外に、他の熱可塑性樹脂を併用することも可能である。ここで用いられる他の熱可塑性樹脂としては、高温において安定な熱可塑性樹脂であればいずれのものでもよい。例えば、ポリアミド系重合体、前記以外のスチレン系(共)重合体、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイド、ポリアルキルアクリレート、ポリアセタール、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトン、フッ素樹脂などを挙げることができる。またこれらの熱可塑性樹脂は2種以上混合して使用することもできる。特にこれらの中で好ましい熱可塑性樹脂としてはナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、或いはそれらの共重合体等のポリアミド系樹脂を挙げることができる。これら、ポリアミド系樹脂等は、成分(A)100重量部に対して100重量部以内が好ましい。特に好ましくは60重量部以内である。ポリアミド系樹脂は熔融張力を増大させバリソンを安定化し、耐ドロウダウン性を向上させる効果があるが、配合量が多過ぎると成分(A)の樹脂の特性が失われる。

【0024】さらに、本発明のポリエステル樹脂組成物には、一般に合成樹脂に添加される公知の物質、すなわち酸化防止剤や紫外線吸収剤等の安定剤、帯電防止剤、難燃剤、染料や顔料等の着色剤、潤滑剤、離型剤、およ

び結晶化促進剤、結晶核剤等も要求性能に応じ適宜添加することができる。

【0025】本発明のポリエステル樹脂組成物は、上記した必須成分および所望により任意成分の各成分を所定量配合し、ロール、バンバリーミキサー、単軸押出機、2軸押出機等の通常の混練機で混練して得ることができる。また、ポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体(B)を高濃度を含むマスターバッチを熱可塑性ポリエステル樹脂で希釈して本発明の樹脂組成物としても良い。

【0026】その際のポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体(B)のポリテトラフルオロエチレン成分量は、ポリエステル樹脂(A)の総量100重量部に対して、0.0001~20重量部の範囲が好ましい。

【0027】かかる各成分を熔融混練して一旦ペレット化した後ブロー成形、押出成形等に供するもよく、また、熔融混練後直ちにブロー成形用のバリソンとし成形に供すること、押出成形に供すること等も可能である。

【0028】この様にして得られる本発明のポリエステル樹脂組成物は、熔融弾性が高いことから、ブロー成形、押し出し成形、カレンダー成形性、熱成形における耐ドロウダウン性、発泡成形時のセルの均一性などが改良された種々の成形加工性に優れたものとなる。また、ポリテトラフルオロエチレンのマクロな凝集物がなく成型品の表面性も優れている。

【0029】本発明のポリエステル樹脂組成物の加工法としては特に制限はないが、ブロー成形、押出成形、カレンダー成形、熱成形、発泡成形、射出成形、熔融紡糸などを挙げることができる。

【0030】例えばブロー成形は、一般的に熱可塑性樹脂のブロー成形に用いられるブロー成形機を使用し通常の方法で行えばよい。すなわち上記のポリエステル樹脂組成物を押出機等で可塑化し、これを環状のダイにより押出あるいは射出して環状の熔融または軟化した中間体バリソンを形成し、これを金型にはさんで内部に気体を吹込み、ふくらませて冷却固化し、中空体として成形される。本発明のポリエステル樹脂組成物の成形条件としては特に制限はないが、シリンダーおよびダイ温度200~290℃で行うのが好ましく、(A)成分としてポリブチレンテレフタレートを用いる場合、特に好ましくは230~260℃である。また、金型温度は40~130℃が好ましいが、特に好ましくは80~100℃である。内部に吹込む気体については、空気、窒素その他何れにてもよいが経済性を考え空気が通常用いられ、その吹込圧は3~10kg/cm²が好ましい。さらには、3次元ブロー成形機等の特殊ブロー成形機で成形することもできる。また、本発明の組成物を一層以上とし、また、他の材料による層と組み合わせて多層ブロー成形品とすることも可能である。

【0031】本発明のポリエステル樹脂組成物を用いて

得られる有用な成形体としては特に制限はないが、中空成形体、パイプ、角棒、異形品、シート、フィルム、熱成形体、発泡体、射出成型品、繊維などを挙げることができる。

【0032】以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0033】

【実施例】各記載中「部」は重量部を、「%」は重量%を示し、諸物性の測定は下記の方法による。

【0034】(1) 固形分濃度：粒子分散液を170℃ 10で30分乾燥して求めた。

【0035】(2) 粒子径分布、重量平均粒子径：粒子分散液を水で希釈したものを試料液として、動的散乱法（大塚電子（株）製ELS800、温度25℃、散乱角90度）により測定した。

【0036】(3) ゼータ電位：粒子分散液を0.01 mol/lのNaCl水溶液で希釈したものを試料液として、電気泳動法（大塚電子（株）製ELS800、温度25℃、散乱角10度）により測定した。

【0037】(4) 溶解張力：キャピラリー式レオメーターを用い、ポリエチレンテレフタレート系ポリエステルの場合には270℃で、ポリブチレンテレフタレート系ポリエステルの場合には255℃で直径1mmのオリフィスから流出させた樹脂を引落し比10で引取る時の荷重をロードセルで測定した。

【0038】(5) ブロー成形性

・ドローダウン：ブロー成形機から押出されたバリソンの長さが120mmに達するまでの時間と600mmに達するまでの時間の比の値を、ドローダウン指数として評価した。ドローダウンが全くない樹脂ではドローダウン 30指数は5となり、瞬時にドローダウンする樹脂では1となる。

・吹込み時の破れ：ブロー成形時に目視で成形品の破れが起こっているか否かで判断した。

・成形品の肉厚の均一性：成形品をカットし、円筒の上部、中央部、下部の夫々について3ヶ所の厚みをマイクロメータで測定し、厚みの変動（平均肉厚に対する最高値と最低値の差の%）を調べた。

・表面性：目視により表面平滑性（凹凸）を観察し、優、良、不良にランク付けした。

【0039】参考例1＜ポリテトラフルオロエチレン含有粉体（B-1）の製造＞

攪拌翼、コンデンサー、熱電対、窒素導入口を備えたセパラブルフラスコに蒸留水190部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1.5部、スチレン100部、クメンヒドロパーオキシド0.5部を仕込み、窒素気流下に40℃に昇温した。次いで、硫酸鉄(II)0.001部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム0.003部、ロングリット塩0.24部、蒸留水10部の混合液を加えラジカル重合を開始させた。発熱が終了した後、 50

系内の温度を40℃で1時間保持して重合を完了させ、スチレン重合体粒子分散液（以下P-1と称する）を得た。

【0040】P-1の固形分濃度は33.3%で、粒子径分布は単一のピークを示し、重量平均粒子径は96nm、表面電位は-32mVであった。

【0041】一方、ポリテトラフルオロエチレン系粒子分散液として旭ICIフロロポリマーズ社製フルオンAD936を用いた。AD936の固形分濃度は63.0%であり、ポリテトラフルオロエチレン100部に対して5部のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルを含むものである。AD936の粒子径分布は単一のピークを示し、重量平均粒子径は290nm、表面電位は-20mVであった。

【0042】833部のAD936に蒸留水1167部を添加し、固形分濃度26.2%のポリテトラフルオロエチレン粒子分散液F-1を得た。F-1は25%のポリテトラフルオロエチレン粒子と1.2%のポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルを含むものである。

【0043】160部のF-1（ポリテトラフルオロエチレン40部）と181.8部のP-1（ポリスチレン60部）とを攪拌翼、コンデンサー、熱電対、窒素導入口を備えたセパラブルフラスコに仕込み、窒素気流下に室温で1時間攪拌した。その後系内を80℃に昇温し、1時間保持した。一連の操作を通じて固形物の分離は見られず、均一な粒子分散液を得た。粒子分散液の固形分濃度は29.3%、粒子径分布は比較的ブロードで重量平均粒子径は168nmであった。

【0044】この粒子分散液341.8部を塩化カルシウム5部を含む85℃の熱水700部に投入し、固形物を分離させ、濾過、乾燥してポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体（B-1）98部を得た。

【0045】B-1を250℃でプレス成形機により短冊状に賦形した後、マイクロームで超薄切片としたものを無染色のまま透過型電子顕微鏡で観察した。ポリテトラフルオロエチレンは暗部として観察されるが、10μmを超える凝集体は観察されなかった。

【0046】参考例2＜ポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体（B-2）の製造＞

40 攪拌翼、コンデンサー、熱電対、窒素導入口、滴下ロートを備えたセパラブルフラスコに参考例1で使用したF-1を160部（ポリテトラフルオロエチレン40部）、ドデシルベンゼンスルホン酸1.0部、蒸留水70部を仕込み、窒素気流下に80℃に昇温した。次いで、硫酸鉄(II)0.001部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム0.003部、ロングリット塩0.24部、蒸留水10部の混合液を加えた後、n-ブチルアクリレート20部、スチレン35部、グリシジルメタクリレート5部、ターシャリーブチルペルオキシド0.3部の混合液を滴下ロートより90分間で滴下し、ラジカル 50

11

重合を進行させ、滴下終了後、内温を80℃で1時間保持した。一連の操作を通じて固形物の分離は見られず、均一な粒子分散液を得た。粒子分散液の固形分濃度は33.2%、粒子径分布は比較的ブロードで重量平均粒子径は251nmであった。

【0047】この粒子分散液301.5部を塩化カルシウム5部を含む85℃の熱水700重量部に投入し、固形物を分離させ、濾過、乾燥してポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体(B-2)98部を得た。

【0048】B-2を250℃でプレス成形機により短冊状に賦形した後、ミクロトームで超薄切片としたものを無染色のまま透過型電子顕微鏡で観察した。ポリテトラフルオロエチレンは暗部として観察されるが、10μmを超える凝集体は観察されなかった。

【0049】参考例3<ポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体(B-3)の製造>

ドデシルメタクリレート75部とメチルメタクリレート25部の混合液にアゾビスジメチルバレロニトリル0.1部を溶解させた。これにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム2.0部と蒸留水300部の混合液を添加し、ホモミキサーにて10000rpmで4分間撹拌した後、ホモジナイザーに30MPaの圧力で2回通し、安定なドデシルメタクリレート/メチルメタクリレート予備分散液を得た。これを、撹拌翼、コンデンサー、熱電対、窒素導入口を備えたセパラブルフラスコに仕込み、窒素気流下で内温を80℃に昇温して3時間撹拌してラジカル重合させ、ドデシルメタクリレート/メチルメタクリレート共重合体粒子分散液(以下P-2と称する)を得た。

【0050】P-2の固形分濃度は25.1%で、粒子径分布は単一のピークを示し、重量平均粒子径は198nm、表面電位は-39mVであった。

【0051】参考例1で用いたF-1を160部(ポリテトラフルオロエチレン40部)と159.4部のP-2(ドデシルメタクリレート/メチルメタクリレート共重合体40部)とを撹拌翼、コンデンサー、熱電対、窒素導入口、滴下ロータを備えたセパラブルフラスコに仕込み窒素気流下に室温で1時間撹拌した。その後系内を80℃に昇温し、硫酸鉄(II)0.001部、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム0.003部、ロンガリット塩0.24部、蒸留水10部の混合液を加えた後、ステレン20部とクメンハイドロペルオキシド0.1部の混合液を30分かけて滴下し、滴下終了後内温を80℃で1時間保持してラジカル重合を完了させた。一連の操作を通じて固形物の分離は見られず、均一な粒子分散液を得た。粒子分散液の固形分濃度は28.5%で、粒子径分布は比較的ブロードで重量平均粒子径は247nmであった。

【0052】この粒子分散液349.7部を塩化カルシ

12

ウム5部を含む75℃の熱水600部に投入し、固形物を分離させ、濾過、乾燥してポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体(B-3)97部を得た。

【0053】乾燥したB-3を220℃でプレス成形機により短冊状に賦形した後、ミクロトームで超薄切片としたものを無染色のまま透過型電子顕微鏡で観察した。ポリテトラフルオロエチレンは暗部として観察されるが、10μmを超える凝集体は観察されなかった。

【0054】参考例4<ポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体のマスターペレット(M-1)の製造>
固有粘度1.0のポリエチレンテレフタレート75部に対して参考例1で得たテトラフルオロエチレン含有混合粉体B-1を25部配合してハンドブレンドした後、二軸押出機(WERNER&PFLEIDERER社製ZSK30)を用いて、バレル温度280℃、スクリー回転速度200rpmにて熔融混練しペレット状に賦形し、ポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体のマスターペレット(以下M-1と称する)を得た。

【0055】(熱可塑性ポリエステル樹脂A-1)固有粘度1.0のポリエチレンテレフタレート

(熱可塑性ポリエステル樹脂A-2)固有粘度1.0のポリブチレンテレフタレート

(熱可塑性ポリエステル樹脂A-3)固有粘度1.0のポリブチレンテレフタレートと35%のポリテトラメチレングリコール(数平均分子量1000)からなるポリエステル

実施例1~6、比較例1~5

熱可塑性ポリエステル樹脂(A-1~3)100重量部に対して、各参考例で得たテトラフルオロエチレン含有混合粉体(B-1~3)またはマスターペレット(M-1)を表1に示す割合で配合し、押出機によりA-1の場合は280℃、A-2、A-3の場合は240℃で押し出し、ペレットを調整した。このペレットを用いて熔融張力、ブロー成形性を評価した。結果を表1に示す。

【0056】実施例1~4において、ポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体のポリテトラフルオロエチレン成分量は、ポリエステル樹脂100部に対して、0.4部である。

【0057】実施例5~7においては、ポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体のポリテトラフルオロエチレン成分量は、ポリエステル樹脂100部に対して、1部である。

【0058】比較のためにポリテトラフルオロエチレン含有混合粉体を添加せずに押し出したもの(比較例1、2、3)、ポリテトラフルオロエチレンファインパウダー(旭ICI社製CD123)を添加したもの(比較例4、5)を同様に評価した。結果を表1に示す。

【0059】

【表1】

	13 実施例							14 比較例				
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5
(組成:部)												
A-1	100	100	100	100	100			100			100	100
A-2						100			100			
A-3							100			100		
B-1	1.0				2.5	2.5	2.5					
B-2		1.0										
B-3			1.0									
M-1				4.0								
CD123											0.4	4.0
熔融張力(g)	4.3	4.8	4.2	4.2	23.8	22.3	25.8	0.3	0.1	0.4	0.3	0.4
(ブロー成形性)												
ドロゲリ指数	3.6	3.6	3.4	3.6	4.3	4.2	4.6	1.2	1.1	1.2	1.1	1.2
ブロー時の破れ	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	成形不能	成形不能	成形不能	成形不能	成形不能
均厚性(%)	11	9	12	10	8	8	6					
表面性	優	優	優	優	優	優	優					

【0060】

【発明の効果】本発明のポリエステル樹脂組成物は、溶

融張力が高く、ブロー成形、押出成形等における加工性に優れる上、得られる成形品の表面性にも優れる。